

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058927 A1

- (51) 国際特許分類: C10L 3/00, C01B 3/38, H01M 8/06, B01D 53/04, B01J 20/18, 23/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016596
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-376531
2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高津 幸三 (TAKATSU, Kozo) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ケ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 竹越 岳二 (TAKEGOSHI, Gakuji) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ケ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR REMOVING SULFUR COMPOUND IN HYDROCARBON-CONTAINING GAS

(54) 発明の名称: 炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法

(57) Abstract: A method for removing a sulfur compound in a hydrocarbon-containing gas by feeding the gas to a desulfurizing layer, characterized in that the desulfurizing layer comprises a desulfurizing agent (A) comprising a zeolite and a desulfurizing agent (B) comprising at least one selected from among a metal atom, a metal oxide and an oxide supporting a metallic component; and a method for producing a hydrogen gas for use in a fuel cell which comprises contacting a hydrocarbon-containing gas having been desulfurized by this method with a partial oxidation reforming catalyst, a self-heating reforming catalyst or a steam reforming catalyst. The above method, which uses a combination of two types of desulfurizing agents exhibiting different performance capabilities for desulfurization from each other or uses a raw material gas having a low carbonyl sulfide concentration, allows the removal of all the types of sulfur compounds in a hydrocarbon-containing gas to their low contents with good efficiency even at room temperature. Further, the reforming treatment of the hydrocarbon-containing gas desulfurized according to the method can produce a hydrogen gas for use in a fuel cell advantageously from the economical view point.

(57) 要約: 脱硫層に炭化水素含有ガスを供給して、該ガス中の硫黄化合物を除去するに当たり、ゼオライトを含む脱硫剤 A と、少なくとも金属元素、金属酸化物及び金属成分担持酸化物の中から選ばれるいずれかからなる脱硫剤 B とから構成された脱硫層を用いる炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、及びこの方法で脱硫処理された炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させる燃料電池用水素の製造方法を提供する。本発明の方法によれば、脱硫性能の異なる二種の脱硫剤を組み合わせて用いることにより、また、硫化カルボニル濃度の低い原料ガスを用いることにより、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の全てを、室温においても低濃度まで効率よく除去することができる。また、上記方法で得られた脱硫処理炭化水素含有ガスを改質処理することにより、燃料電池用水素を経済的に有利に製造することができる。

明細書

炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法

技術分野

本発明は、硫化カルボニル（ COS ）の含有量が低い燃料電池用炭化水素含有ガス、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法及び燃料電池用水素の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の全てを、室温においても低濃度まで効率よく除去する方法、及び上記方法で得られた脱硫処理炭化水素含有ガスを改質して、燃料電池用水素を経済的に有利に製造する方法に関するものである。

背景技術

近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が低いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系のLPG、ナフサ、灯油などの石油系炭化水素の使用が研究されている。

これらのガス状又は液状炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素を、改質触媒の存在下に部分酸化改質、自己熱改質

または水蒸気改質などで処理する方法が用いられている。

LPGや都市ガスなどを改質して燃料電池用水素を製造する場合、改質触媒の被毒を抑制するためには、ガス中の硫黄分を低減させることが要求される。また、プロピレンやブテンなどは、石油化学製品の原料として使用する場合、やはり触媒の被毒を防ぐためには、硫黄分を低減させることが要求される。また、使用される脱硫剤の性能を最大限に発揮させるには、できるだけ硫黄分含有量の少ないLPG等を用いることが望ましい。

前記LPG中の硫黄化合物について詳細に分析すると、一般にメチルメルカプタンや硫化カルボニルなどに加えて、付臭剤として添加されたジメチルサルファイド(DMS)、*t*-ブチルメルカプタン(TBM)、メチルエチルサルファイド(MES)などが含まれている。このような硫黄分をLPGなどの燃料ガスから吸着除去するための各種吸着剤が知られている。しかしながら、これらの吸着剤は、150～300℃程度では高い脱硫性能を示すものがあるが、常温での脱硫性能については、必ずしも十分に満足し得るものではないのが実状であった。

例えば、疎水性ゼオライトにAg、Cu、Zn、Fe、Co、Niなどをイオン交換により担持させた脱硫剤(特開2001-286753号公報)や、Y型ゼオライト、 β 型ゼオライト又はX型ゼオライトにAg又はCuを担持した脱硫剤(特開2001-305123号公報)が開示されている。しかしながら、これらの脱硫剤は、メルカプタン類やサルファイド類を室温において効率的に吸着除去し得るものの、硫化カルボニルをほとんど吸着しないことがわかった。

また、銅-亜鉛系脱硫剤が開示されている(特開平2-302496号公報)。しかしながら、この脱硫剤においては、150℃以上の温度では硫化カルボニルを含む各種硫黄化合物を吸着除去できるが、100℃以下の低い温度では、硫黄化合物に対する吸着性能が低い。

さらに、アルミナなどの多孔質担体に銅を担持した脱硫剤が開示されている（特開 2001-123188 号公報）。この脱硫剤は 100℃以下の温度でも使用できるとしているが、その吸着性能については十分に満足し得るものではない。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の全てを、室温においても低濃度まで容易にかつ効率よく除去する方法、及び上記方法で得られた脱硫処理炭化水素含有ガスを改質して、燃料電池用水素を経済的に有利に製造する方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、炭化水素含有ガスとして極力硫化カルボニル含有量の低いものを用いること、脱硫層に脱硫性能の異なる二種の脱硫剤を組み合わせる用い、炭化水素含有ガスを供給することにより、該ガス中の硫黄化合物の全てを室温においても低濃度まで、効率よく除去し得ること、そしてこの脱硫処理された炭化水素含有ガスに各種の改質処理を施すことにより、燃料電池用水素が経済的に有利に得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

（１）脱硫層に炭化水素含有ガスを供給して、該ガス中の硫黄化合物を除去するに当たり、上記脱硫層が、ゼオライトを含む脱硫剤 A と、金属元素、金属酸化物及び金属成分担持酸化物の中から選ばれる少なくとも一種からなる脱硫剤 B とから構成されていることを特徴とする炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

（２）脱硫剤 A のサルファイド類及びジサルファイド類に対する脱硫性能が脱硫剤 B のそれよりも高く、脱硫剤 B の硫化カルボニルに対する脱硫性能が脱硫剤 A のそれよりも高い上記（１）の炭化水素含有ガ

ス中の硫黄化合物除去方法、

(3) 脱硫層における脱硫剤 A と脱硫剤 B との容量比が 0.1 : 0.9 ~ 0.9 : 0.1 である上記 (1) 又は (2) の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(4) 脱硫剤 A におけるゼオライトがベータ (BEA) 及び／又はホージャサイト (FAU) 構造を有するものである上記 (1) ~ (3) いずれかの炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(5) 脱硫剤 A が、ゼオライトと共に Ag、Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Co、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含む脱硫剤である上記 (1) ~ (4) いずれかの炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(6) 脱硫剤 B が、Ag、Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Co、Al、Si、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含む脱硫剤である上記 (1) ~ (5) いずれかの炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(7) 脱硫層の温度が -20 ~ 100℃ である上記 (1) ~ (6) いずれかの炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(8) 硫化カルボニルを 0.1 重量 ppm 以下含有する燃料電池用炭化水素含有ガス、

(9) 天然ガス、都市ガス、LPG、ナフサ留分及びジメチルエーテルから選ばれる少なくとも一種である上記 (8) の燃料電池用炭化水素含有ガス、

(10) 上記 (8) または (9) に記載の炭化水素含有ガスを、少なくともゼオライトを含む脱硫剤を用いて該ガス中の硫黄化合物を除去する炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(11) 上記 (1) ~ (7) 及び (10) いずれかの方法で炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を除去したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触さ

せることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法、

(12) 部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系又はニッケル系触媒である上記(11)の燃料電池用水素の製造方法、

(13) 上記(8)又は(9)の炭化水素含有ガスを原料として用いることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法、

(14) 上記(8)又は(9)の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を除去したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法、及び

(15) 部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系又はニッケル系触媒である上記(14)の燃料電池用水素の製造方法。

を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法は、脱硫層に炭化水素含有ガスを供給して、該ガス中の硫黄化合物を除去する方法であって、上記脱硫層を構成する脱硫剤として、以下に示す脱硫剤Aと脱硫剤Bとの組合わせが用いられる。

本発明の除去方法において用いられる脱硫剤Aは、ゼオライトを含む脱硫剤であり、炭化水素含有ガス中のメルカプタン類、サルファイド類、ジサルファイド類、チオフエン類などに対して、優れた脱硫性能を有しているが、硫化カルボニルに対する脱硫性能は低い。

この脱硫剤Aにおけるゼオライトとしては、ベータ(BEA)及び／又はホージャサイト(FAU)構造を有するものが、性能の点から好ましい。このような構造のゼオライトとしては、例えばβ型、X型

、Y型ゼオライトなどを挙げることができ、これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

当該脱硫剤Aとしては、前記ゼオライトと共にA g、C u、N i、Z n、M n、F e、C o、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含むものが好ましい。ここで、アルカリ金属としてはカリウムやナトリウムなどが、アルカリ土類金属としてはカルシウムやマグネシウムなどが、希土類金属としては、ランタンやセリウムなどが好ましく挙げられる。

前記金属成分の中で、特にA g及び／又はC uが好ましく、また、ゼオライトと共に、金属成分を含む脱硫剤Aはゼオライトに該金属成分を担持させる方法により調製することができる。具体的には、目的の金属の水溶性化合物を含む水溶液とゼオライトとを、攪拌法、含浸法、流通法などにより接触させ、次いで、水などで洗浄後、乾燥、焼成処理することにより、脱硫剤Aが得られる。

このようにして得られた脱硫剤A中の金属成分の含有量は、金属として、通常、1～40質量%、好ましくは5～30質量%の範囲である。

一方、脱硫剤Bは、少なくとも金属元素、金属酸化物及び金属成分担持酸化物の中から選ばれるいずれかからなる脱硫剤であり、炭化水素含有ガス中の硫化カルボニルに対して、比較的良好な脱硫性能を有しているが、サルファイド類及びジサルファイド類に対する脱硫性能は、前述の脱硫剤Aのそれよりも低い。

この脱硫剤Bとしては、A g、C u、N i、Z n、M n、F e、C o、A l、S i、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含む脱硫剤が好ましい。ここで、アルカリ金属としてはカリウムやナトリウムなどが、アルカリ土類金属としては、カルシウムやマグネシウムなどが、希土類金属としては、ランタンやセリウムなどが好ましく挙げられる。

当該脱硫剤 B としては、多孔質無機酸化物担体に各金属成分を担持させたものが好ましく、特に A g、C u 及び N i のうち少なくとも一種を担持させたものが好適である。各金属成分は共沈法や含浸法等の通常の担持方法で担持することができる。セリウムは金属成分として多孔質無機酸化物担体に担持させることもできるが、酸化セリウム単独でも良好な脱硫性能を発現する。さらに酸化セリウムを担体として、上記金属成分のうち少なくとも一種を担持しても良い。

前記多孔質無機酸化物担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、マグネシア、珪藻土、白土、粘土又は酸化亜鉛から選ばれる少なくとも一種が挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、アルミナ担体、シリカーアルミナ担体が好ましい。

以下に、当該脱硫剤 B として、好適なシリカーアルミナを担体とする N i - C u 系脱硫剤の調製方法について説明する。

当該脱硫剤 B においては、脱硫性能及び脱硫剤の機械的強度などの点から、担持した総金属含有量（酸化物換算）が通常 5 ～ 90 質量%で、かつ担体が 95 ～ 10 質量%の範囲が好ましく、上記総金属含有量（酸化物換算）は、共沈法で担持される場合は 40 ～ 90 質量%、更に 70 ～ 90 質量%であり、含浸法で担持される場合は 5 ～ 40 質量%であることが好ましい。

はじめに、ニッケル源、銅源及びアルミニウム源を含む酸性の水溶液又は水分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液を調製する。前者の酸性の水溶液又は水分散液に用いられるニッケル源としては、例えば塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル及びこれらの水和物などが、銅源としては、例えば塩化銅、硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅及びこれらの水和物などが挙げられる。これらのニッケル源や銅源は、それぞれ単独で用いても、二種

以上を組み合わせ用いてもよい。

また、アルミニウム源としては、擬ベーマイト、ベーマイトアルミナ、バイヤライト、ジブサイトなどのアルミナ水和物や、γ-アルミナなどが挙げられる。これらの中で擬ベーマイト、ベーマイトアルミナ及びγ-アルミナが好適である。これらは粉体状、あるいはゾルの形態で用いることができる。また、このアルミニウム源は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、塩基性水溶液に用いられるケイ素源としては、アルカリ水溶液に可溶であって、焼成によりシリカになるものであればよく、特に制限されず、例えばオルトケイ酸、メタケイ酸、及びそれらのナトリウム塩やカリウム塩、水ガラスなどが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特にケイ酸ナトリウム水和物の一種である水ガラスが好適である。

また、無機塩基としては、アルカリ金属の炭酸塩や水酸化物などが好ましく、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特に炭酸ナトリウム単独又は炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとの組合わせが好適である。この無機塩基の使用量は、次の工程において、酸性の水溶液又は水分散液と、この塩基性水溶液を混合した場合、混合液が実質上中性から塩基になるように選ぶのが有利である。

また、この無機塩基は、全量を該塩基性水溶液の調製に用いてもよいし、あるいは一部を、次の工程における上記酸性の水溶液又は水分散液と塩基性水溶液との混合液に加えてもよい。

このようにして調製した酸性水溶液又は水分散液と塩基性水溶液を、それぞれ50～90℃程度に加温したのち、両者を混合する。この混合は、できるだけ早く行うのが好ましい。混合後、必要に応じ、50～90℃に加温された無機塩基を含む水溶液を加えたのち、混合

液を 50～90℃程度の温度において 0.5～3 時間程度攪拌し、反応を完結させる。

次に、生成した固形物を十分に洗浄したのち固液分離するか、或いは生成した固形物を固液分離したのち十分に洗浄し、次いで、この固形物を公知の方法により 80～150℃程度の温度で乾燥処理する。このようにして得られた乾燥処理物を、好ましくは 200～400℃の範囲の温度において焼成することにより、シリカーアルミナ担体上にニッケル及び銅が担持された脱硫剤 B が得られる。焼成温度が上記範囲を逸脱すると所望の性能をもつ Ni-Cu 系脱硫剤が得られにくい。

次に、当該脱硫剤 B として好適なアルミナを担体とする銀担持脱硫剤の調製方法について説明する。

脱硫性能の観点から、銀の担持量は 5～30 質量%の範囲が好ましい。銀源を含む水溶液を調製する。銀源としては、例えば硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀が挙げられる。これらの銀源はそれぞれ単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。アルミナとしては γ 型、 ϕ 型、 χ 型、 δ 型、 η 型のアルミナが挙げられるが、 γ 型、 χ 型、 η 型が好ましく用いられる。上記銀源を含む水溶液を、アルミナに含浸担持し、80～150℃程度の温度において乾燥し、次いで 200～400℃程度の温度において焼成することによりアルミナ担体上に銀が担持された脱硫剤 B が得られる。

次に、当該脱硫剤 B として好適な酸化セリウムを含有する脱硫剤の調製方法について説明する。

例えば、酸化セリウム単独からなるものを製造する場合には、セリウム源、具体的にはセリウムの硝酸塩などを含む水溶液とアルカリ水溶液とを接触させて沈殿物を生成させ、次いで該沈殿を濾取、水洗し、50～200℃程度の温度で乾燥したのち、250～500℃程度の温度で焼成処理後、打錠成形などにより成形し、さらに所望粒径に

なるように粉碎すればよい。

また、耐火性多孔質担体に、酸化セリウムを担持させるには、従来公知の方法、例えばポアファイリング法、浸漬法、蒸発乾固法などを用いることができる。この際、乾燥温度は、通常50～200℃程度であり、焼成温度は250～500℃程度である。

さらに、酸化セリウムなどからなる担体に、前述の活性金属種を担持させるには、上記と同様に公知の方法、例えばポアファイリング法、浸漬法、蒸発乾固法などを採用することができる。この際、乾燥温度は、通常50～200℃程度であり、また焼成温度は、400℃以下が好ましく、100～400℃の範囲がより好ましい。

前記の脱硫剤Aと各脱硫剤Bの脱硫性能を比較した場合、一般に、脱硫剤Aのサルファイド類及びジサルファイド類に対する脱硫性能が脱硫剤Bのそれよりも高く、脱硫剤Bの硫化カルボニルに対する脱硫性能が脱硫剤Aのそれよりも高い。

本発明の硫黄化合物除去方法においては、脱硫層を構成する脱硫剤として、前記の脱硫剤Aと脱硫剤Bとの組み合わせが用いられるが、その使用割合は、脱硫剤Aと脱硫剤Bとの容量比が、0.1：0.9～0.9：0.1の範囲にあることが好ましい。該容量比が上記範囲を逸脱すると炭化水素含有ガス中の全ての硫黄化合物を、室温において十分に低減させることが困難となり、本発明の目的が達せられない場合がある。該容量比のより好ましい範囲は0.2：0.8～0.8：0.2である。

燃料電池用炭化水素含有ガス中の硫黄化合物のすべてを除去することを目的として、本発明においては、硫化カルボニルを0.1重量ppm以下含有する燃料電池用炭化水素含有ガスを原料ガスとして用いることが好ましい。すなわち、通常LPG中には、原油精製工程で除去されなかった微量の硫黄成分、例えば、メチルメルカブタンや硫化カルボニルなどに加え、種々の硫黄化合物が含まれている。LPGや

都市ガスなどを改質して燃料電池用水素を製造する場合、前述のように触媒の被毒を防ぐためには、これらの硫黄化合物を極力低減させることが要求される。また、使用される脱硫剤の性能を最大限に発揮させるには、できるだけ硫黄分含有量が少ないLPG等を用いることが望ましく、そのために他の硫黄化合物に比べて脱硫されにくい硫化カルボニルの含有量ができるだけ少ないものを用いることが望ましい。このような観点から、本発明においては、硫化カルボニルを0.1重量ppm以下含有する燃料電池用炭化水素含有ガスを用いるのが好ましく、0.07重量ppm(0.1容量ppm)以下含有する燃料電池用炭化水素含有ガスを用いるのが更に好ましい。そのような炭化水素含有ガスを用いることにより、脱硫剤としては、上記脱硫剤Aを単独で使用することで十分な脱硫効果が得られる。

本発明の硫黄化合物除去方法が適用される炭化水素含有ガスとしては、例えばLPG、天然ガス、都市ガス、ナフサ留分、ジメチルエーテルあるいはエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタンなどの中から選ばれる少なくとも一種を含むガスなどが挙げられるが、これらの中でLPG、天然ガス、都市ガス、ナフサ留分又はジメチルエーテルが好ましい。

また、脱硫条件としては通常温度は $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ばれ、GHSV(ガス時空間速度)は $100 \sim 1,000,000\text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $100 \sim 100,000\text{ h}^{-1}$ 、より好ましくは $100 \sim 30,000\text{ h}^{-1}$ の範囲で選ばれる。

次に本発明の燃料電池用水素の製造方法においては、前述の本発明の硫黄化合物除去方法により、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることにより、それぞれ部分酸化改質、自己熱改質又は水蒸気改質して、水素を製造する。

この改質処理においては、脱硫処理炭化水素含有ガス中の硫黄化合

物の濃度は、各改質触媒の寿命の点から、0.05重量ppm以下が好ましく、特に0.02重量ppm以下が好ましい。

前記部分酸化改質は、炭化水素の部分酸化反応により、水素を製造する方法であって、部分酸化改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧～5MPa、反応温度400～1,100℃、GHSV1,000～100,000h⁻¹、酸素(O₂)／炭素モル比0.2～0.8の条件で改質反応が行われる。

また、自己熱改質は、部分酸化改質と水蒸気改質とを組み合わせた方法であって、自己熱改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧～5MPa、反応温度400～1,100℃、酸素(O₂)／炭素モル比0.1～1、スチーム／炭素モル比0.1～10、GHSV1,000～100,000h⁻¹の条件で改質反応が行われる。

さらに、水蒸気改質は、炭化水素に水蒸気を接触させて、水素を製造する方法であって、水蒸気改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧～3MPa、反応温度200～900℃、スチーム／炭素モル比1.5～10、GHSV1,000～100,000h⁻¹の条件で改質反応が行われる。

本発明においては、前記の部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒、水蒸気改質触媒としては、従来公知の各触媒の中から適宜選択して用いることができるが、特にルテニウム系及びニッケル系触媒が好適である。また、これらの触媒の担体としては、酸化マンガン、酸化セリウム及びジルコニアの中から選ばれる少なくとも一種を含む担体を好ましく挙げることができる。該担体は、これらの金属酸化物のみからなる担体であってもよく、アルミナなどの他の耐火性多孔質無機酸化物に、上記金属酸化物を含有させてなる担体であってもよい。

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

〔実施例 1〕

β 型ゼオライト〔東ソー（株）製「HSZ-930NHA」〕の 500℃焼成物 20 g を、硝酸銀〔和光純薬（株）製、特級〕 3.5 g を水 100 mL に溶解してなる水溶液に投入し、4 時間攪拌してイオン交換を行った。その後、固形物を水にて洗浄したのち、ろ取し、送風機にて 120℃で 12 時間乾燥し、400℃で 3 時間焼成処理することにより、Ag 6 質量%を含む脱硫剤 A を得た。

一方、硫酸ニッケル・6 水和物〔和光純薬（株）製、特級〕 730.2 g 及び硫酸銅・5 水和物〔和光純薬（株）製、特級〕 151.3 g を、80℃に加温した水 8 L に溶解し、これに擬ペーマイト〔触媒化成工業（株）製、「C-AP」、 Al_2O_3 として 67 質量%〕 16.0 g を混合したのち、0.5 モル／リットル濃度の硫酸水溶液 300 mL を加えて pH 2 にした（調製液 A）。また、80℃に加温した水 8 L に炭酸ナトリウム 600.0 g を溶解し、水ガラス〔日本化学工業（株）製、「J-1 号」、Si 濃度 29 質量%〕 180.2 g を加えた（調製液 B）。上記調製液 A 及び調製液 B を、それぞれ 80℃に保ちながら混合し、1 時間攪拌した。その後、沈殿ケーキを、水 60 L で洗浄したのち、濾取し、送風乾燥機にて 120℃で 12 時間乾燥し、さらに 350℃で 3 時間焼成処理することにより、Ni 65 質量%及び Cu 15 質量%を含む脱硫剤 B を得た。

次に、このようにして得られた脱硫剤 A および脱硫剤 B をそれぞれ 0.5～1 mm に成型し、内径 9 mm の脱硫管に、上流側に脱硫剤 A 0.5 cm³ を、下流側に脱硫剤 B 0.5 cm³ を充填し、以下に示す脱硫剤の性能テストを行った。

＜脱硫剤の性能テスト＞

脱硫剤温度を 20℃とし、硫化カルボニル（COS）、ジメチルサルファイド（DMS）、*t*-ブチルメルカプタン（TBM）及びジメ

チルジサルファイド (DMD S) を各 10 v o l p p m (合計 40 v o l p p m) 含むプロパンガスを、常圧、G H S V (ガス時空間速度) 30,000 h⁻¹の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスの各硫黄化合物濃度を S C D (化学発光硫黄検出器) ガスクロマトグラフィーにより、1 時間毎に測定した。第 1 表に、各硫黄化合物濃度が 0.07 重量 p p m (0.1 容量 p p m) を超える時間を示した。

[実施例 2]

実施例 1 において、上流側に脱硫剤 B 0.5 c m³ を、下流側に脱硫剤 A 0.5 c m³ を充填した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第 1 表に示す。

[実施例 3]

実施例 1 において、上流側に脱硫剤 A 0.3 c m³ を、下流側に脱硫剤 B 0.7 c m³ を充填した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第 1 表に示す。

[実施例 4]

実施例 1 において脱硫剤 A 0.5 c m³ と脱硫剤 B 0.5 c m³ とを混合したもの 1.0 c m³ を充填した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第 1 表に示す。

[実施例 5]

アルミナ (住友化学工業製 ; K H D - 24) を粉碎し、20 g 秤量した。これに、硝酸銀 (和光純薬 (株) 製、特級) 7.9 g を水 12 m L に溶解して得られた水溶液を加え含浸担持した。その後、送風乾燥機にて 60 °C で 3 時間、120 °C で 12 時間乾燥後、400 °C で 3

時間焼成することにより、A g 1 6 質量%を含む脱硫剤 B を得た。実施例 1 の N i と C u を含む脱硫剤 B に代えて A g を含む脱硫剤 B を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第 1 表に示す。

〔実施例 6〕

硝酸セリウム・6水和物〔試薬特級・和光純薬（株）製〕470 g を 50℃に加湿したイオン交換水 1 L に溶解してなる溶液と、3 モル/L 濃度の N a O H 水溶液を、混合液の p H が 1 3 を維持するように滴下混合し、この混合液を 50℃に保持しながら 1 時間攪拌した。次いで、生成した固形物を濾取したのち、イオン交換水 20 L を用いて洗浄後、110℃送風乾燥機にて生成物を 12 時間乾燥し、さらに 350℃にて 3 時間焼成処理し、酸化セリウムからなる脱硫剤 B を得た。実施例 1 の N i および C u を含む脱硫剤 B に代えて、酸化セリウムからなる脱硫剤 B を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。脱硫剤の性能結果を第 1 表に示す。

〔実施例 7〕

実施例 6 で得られた酸化セリウムに、硝酸ニッケル水溶液を含浸させ、110℃で 12 時間乾燥し、さらに 400℃にて 3 時間焼成処理し、全量に基づき N i を 10 質量%担持してなる脱硫剤 B を得た。実施例 1 の N i 及び C u を含む脱硫剤 B に代えて、酸化セリウムからなる脱硫剤 B を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。脱硫剤の性能結果を第 1 表に示す。

〔実施例 8〕

実施例 6 で得られた酸化セリウムに、硝酸銀水溶液を含浸させ、110℃で 12 時間乾燥し、さらに 400℃にて 3 時間焼成処理し、全

量に基づき A g を 10 質量%担持してなる脱硫剤 B を得た。実施例 1 の Ni 及び Cu を含む脱硫剤 B に代えて、酸化セリウムからなる脱硫剤 B を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。脱硫剤の性能結果を第 1 表に示す。

[実施例 9]

硫酸ニッケル・6水和物〔和光純薬（株）製・特級〕360.1 g 及び硫酸銅・5水和物〔和光純薬（株）製・特級〕85.2 g を 80 °C に加湿したイオン交換水 4 L に溶解し、これに擬ベーマイト〔触媒化成工業（株）製、「C-A P」、 Al_2O_3 として 67 質量%〕7.2 g を混合した（調製液 A）。

一方、80 °C に加湿したイオン交換水 4 L に炭酸ナトリウム 300.0 g を溶解し、これに水ガラス〔日本化学工業（株）製、「J-1」号、Si 濃度 29 質量%〕93.6 g を加えた（調製液 B）。

次に、前記調製液 A と調製液 B をそれぞれ 80 °C に保ちながら混合し、1 時間攪拌したのち、イオン交換水 60 L を用いて沈殿ケーキを洗浄、濾取し、送風乾燥機にて 120 °C で 12 時間乾燥した。その後、350 °C にて 3 時間焼成処理して、CuO 16 質量%、NiO 64 質量% 及び $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 20 質量% を含む脱硫剤 B を得た。

実施例 1 の Ni 及び Cu を含む脱硫剤 B に代えて、該脱硫剤 B を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。脱硫剤の性能結果を第 1 表に示す。

[実施例 10]

実施例 9 において、硫酸ニッケル・6水和物 427.6 g 及び硫酸銅・5水和物 21.3 g を用いた以外は、実施例 9 と同様にして、CuO 4 質量%、NiO 76 質量% 及び $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 20 質量% を含む脱硫剤 B を得た。実施例 1 の Ni 及び Cu を含む脱硫剤 B に

代えて、該脱硫剤 B を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。脱硫剤の性能結果を第 1 表に示す。

〔実施例 1 1〕

実施例 9 において、硫酸ニッケル・6 水和物 4 4 4 . 5 g 及び硫酸銅・5 水和物 5 . 3 g を用いた以外は、実施例 9 と同様にして、CuO 1 質量%、NiO 7 9 質量% 及び $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 2 0 質量% を含む脱硫剤 B を得た。実施例 1 の Ni 及び Cu を含む脱硫剤 B に代えて、該脱硫剤 B を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。脱硫剤の性能結果を第 1 表に示す。

〔実施例 1 2〕

実施例 9 において、硫酸ニッケル・6 水和物 2 2 5 . 1 g 及び硫酸銅・5 水和物 2 1 3 . 0 g を用いた以外は、実施例 9 と同様にして、CuO 4 0 質量%、NiO 4 0 質量% 及び $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 2 0 質量% を含む脱硫剤 B を得た。実施例 1 の Ni 及び Cu を含む脱硫剤 B に代えて、該脱硫剤 B を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。脱硫剤の性能結果を第 1 表に示す。

〔実施例 1 3〕

実施例 9 において、硫酸ニッケル・6 水和物 4 5 0 . 1 g 及び硫酸銅・5 水和物を用いることなしに、実施例 9 と同様にして、NiO 8 0 質量% および $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 2 0 質量% を含む脱硫剤 B を得た。実施例 1 の Ni 及び Cu を含む脱硫剤 B に代えて、該脱硫剤 B を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。脱硫剤の性能結果を第 1 表に示す。

〔比較例 1〕

実施例 1 において、脱硫剤 A のみを 1.0 cm^3 充填した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第 1 表に示す。

〔比較例 2〕

実施例 1 において、脱硫剤 B のみを 1.0 cm^3 充填した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	0.07重量ppm(0.1容量ppm) を超える流出時間(h)			
	COS	DMS	TBM	DMDS
実施例 1	6	11	>15	15
実施例 2	2	6	14	10
実施例 3	3	7	>15	15
実施例 4	4	9	>15	11
実施例 5	5	10	>15	15
実施例 6	5	9	>15	15
実施例 7	7	11	>15	15
実施例 8	6	11	>15	15
実施例 9	7	11	>15	15
実施例 10	7	11	>15	15
実施例 11	7	11	>15	15
実施例 12	3	6	>15	10
実施例 13	5	8	>15	14
比較例 1	0	11	>15	9
比較例 2	1	0	>15	3

第 1 表から分かるように、二種の脱硫剤を組み合わせて用いることにより（実施例 1～4）、一種の脱硫剤を、それぞれ単独で用いた場合（比較例 1, 2）と比較して、全ての硫黄化合物を長時間脱硫することができた。

〔実施例 1 4〕

実施例 1 において調製した脱硫剤 A を 0.5 ~ 1 mm に成型し、内径 9 mm の脱硫管に、脱硫剤 A 1 cm³ を充填し、以下に示す脱硫剤の性能テストを行った。

＜脱硫剤の性能テスト＞

脱硫剤温度を 20℃ とし、下記第 2 表に示す組成のプロパンガス A を、常圧、GHSV (ガス時空間速度) 60,000 h⁻¹ の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスの各硫黄化合物濃度を SCD ガスクロマトグラフィーにより測定した。第 3 表に、0.07 重量 ppm (0.1 容量 ppm) を超える硫黄分が検出される時間を示した。

〔実施例 1 5〕

実施例 6 において、β 型ゼオライト [東ソー (株) 製「HSZ-930NHA」] に代えて、Y 型ゼオライト [東ソー (株) 製「TSZ-320NAA」] を使用した以外は同様にして脱硫剤 A を調製し、実施例 6 と同様にして脱硫剤の性能テストを行った。結果を第 3 表に示す。

〔実施例 1 6〕

実施例 6 において、β 型ゼオライト [東ソー (株) 製「HSZ-930NHA」] に代えて、13X 型ゼオライト [ユニオン昭和 (株) 製「BX powder」] を使用した以外は同様にして脱硫剤 A を調製し、実施例 6 と同様にして脱硫剤の性能テストを行った。結果を第 3 表に示す。

〔実施例 1 7〕

実施例 6 において、硝酸銀〔和光純薬（株）製、特級〕 3.5 g に代えて、硝酸銅（II）三水和物（和光純薬（株）製、特級） 8.3 g を使用した以外は同様にして脱硫剤 A を調製し、実施例 6 と同様にして脱硫剤の性能テストを行った。結果を第 3 表に示す。

〔比較例 3 ～ 6〕

実施例 14 ～ 17 の各々における脱硫剤の性能テストにおいて、プロパンガス A に代えて、下記第 2 表に示す組成のプロパンガス B を用いた以外は同様にして、比較例 3 ～ 6 を行った。結果を第 3 表に示す。

第2表

原料LPG		LPG-A	LPG-B
組成 (mol%)	C ₂ H ₆	0.0	0.6
	C ₃ H ₈	98.5	97.1
	C ₃ H ₆	0.0	0.3
	i-C ₄ H ₁₀	1.4	1.8
	n-C ₄ H ₁₀	0.1	0.2
	C ₄ H ₈	0.0	0.0
	C ₅	0.0	0.0
	C ₆ +	0.0	0.0
全硫黄分		6.1	5.7
(wtppm)	H ₂ S	0.0	0.0
	COS	0.0	0.2
	RSH	0.8	0.6
	RSR	0.6	0.9
	RSSR	4.5	3.7
	その他	0.2	0.3

第3表

	0.07重量ppm(0.1容量ppm) を超える流出時間(h)
実施例6	31
実施例7	27
実施例8	26
実施例9	18
比較例3	2
比較例4	1
比較例5	3
比較例6	2

産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、脱硫性能の異なる二種の脱硫剤を組み合わせ用いることにより、また、硫化カルボニル濃度の低い原料ガスを用いることにより、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の全てを、室温においても低濃度まで効率よく除去することができる。

また、上記方法で得られた脱硫処理炭化水素含有ガスを改質処理することにより、燃料電池用水素を経済的に有利に製造することができる。

請求の範囲

1. 脱硫層に炭化水素含有ガスを供給して、該ガス中の硫黄化合物を除去するに当たり、上記脱硫層が、ゼオライトを含む脱硫剤Aと、金属元素、金属酸化物及び金属成分担持酸化物の中から選ばれる少なくとも一種からなる脱硫剤Bとから構成されていることを特徴とする炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。
2. 脱硫剤Aのサルファイド類及びジサルファイド類に対する脱硫性能が脱硫剤Bのそれよりも高く、脱硫剤Bの硫化カルボニルに対する脱硫性能が脱硫剤Aのそれよりも高い請求項1に記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。
3. 脱硫層における脱硫剤Aと脱硫剤Bとの容量比が0.1 : 0.9 ~ 0.9 : 0.1である請求項1又は2に記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。
4. 脱硫剤Aにおけるゼオライトがベータ（BEA）及び／又はホージャサイト（FAU）構造を有するものである請求項1～3のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。
5. 脱硫剤Aが、ゼオライトと共にAg、Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Co、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含む脱硫剤である請求項1～4のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。
6. 脱硫剤Bが、Ag、Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Co、Al、Si、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選

ばれる少なくとも一種の金属成分を含む脱硫剤である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

7. 脱硫層の温度が $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

8. 硫化カルボニルを 0.1 重量 ppm 以下含有する燃料電池用炭化水素含有ガス。

9. 天然ガス、都市ガス、LPG、ナフサ留分及びジメチルエーテルから選ばれる少なくとも一種である請求項 8 記載の燃料電池用炭化水素含有ガス。

10. 請求項 8 または 9 に記載の炭化水素含有ガスを、少なくともゼオライトを含む脱硫剤を用いて該ガス中の硫黄化合物を除去する炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

11. 請求項 1 ～ 7 及び 10 のいずれかに記載の方法で炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を除去したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

12. 部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系又はニッケル系触媒である請求項 11 記載の燃料電池用水素の製造方法。

13. 請求項 8 又は 9 に記載の炭化水素含有ガスを原料として用いることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

14. 請求項8又は9に記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を除去したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

15. 部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系又はニッケル系触媒である請求項14記載の燃料電池用水素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10L3/00, C01B3/38, H01M8/06, B01D53/04, B01J20/18, B01J23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10L3/00, C01B3/38, H01M8/06, B01D53/04, B01J20/18, B01J23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L (QUESTEL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/72417 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 October, 2001 (04.10.01), Claims & EP 1270069 A1 & JP 2001-279255 A & JP 2001-279260 A & JP 2001-342464 A & JP 2001-342465 A & JP 2001-342466 A & US 2003-113258 A1	1-15
X	JP 2001-278602 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2004 (05.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-279257 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims (Family: none)	1-15
X	JP 2001-279261 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims (Family: none)	1-15
X	WO 2002/038268 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 May, 2002 (16.05.02), Claims & EP 1338335 A1 & JP 2002-540842 A & US 2004-0014600 A1	1-15
X	JP 2002-363574 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims (Family: none)	1-15
X	JP 2002-322482 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 October, 2002 (08.10.02), Claims (Family: none)	1-15
Y	JP 6-287575 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claim (Family: none)	1-7, 11-12
Y	JP 3-33191 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 13 February, 1991 (13.02.91), Claims (Family: none)	1-7, 11-12
P, X	JP 2003-20489 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Claims (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16596

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

"Special technical feature" of claims 1 to 7 and portions of claims 11 and 12 which are defined by referring to claims 1 to 7 relate to a method for removing a sulfur compound in a hydrocarbon-containing gas by feeding the gas to a desulfuring layer, wherein the desulfuring layer comprises a specific desulfuring agent.

"Special technical feature" of claims 8 to 10, claims 13 to 15 and portions of claims 11 and 12 which are defined by referring to claims 10 relate to a hydrocarbon-containing gas for use in a fuel cell having a carbonyl sulfide content of a specific value or less.

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16596

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

Accordingly, there is no technical relationship between these inventions involving one or more the same or corresponding special technical features, and therefore, are not so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C10L3/00, C01B3/38, H01M8/06, B01D53/04,
B01J20/18, B01J23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C10L3/00, C01B3/38, H01M8/06, B01D53/04,
B01J20/18, B01J23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971年-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994年-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996年-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (QUESTEL)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/72417 A1 (出光興産株式会社), 2001.10.04, 請求の範囲 &EP 1270069 A1 &JP 2001-279255 A &JP 2001-279260 A &JP 2001-342464 A &JP 2001-342465 A &JP 2001-342466 A &US 2003-113258 A1	1-15
X	JP 2001-278602 A (出光興産株式会社), 2001.10.10, [特許請求の範囲] (FAMILY: NONE)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也

4V 9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-279257 A(出光興産株式会社), 2001.10.10, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-15
X	JP 2001-279261 A(出光興産株式会社), 2001.10.10, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-15
X	WO 2002/038268 A1(出光興産株式会社), 2002.05.16, 請求の範囲 &EP 1338335 A1 &JP 2002-540842 A &US 2004-0014600 A1	1-15
X	JP 2002-363574 A(出光興産株式会社), 2002.12.18, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-15
X	JP 2002-322482 A(出光興産株式会社), 2002.10.08, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-15
Y	JP 6-287575 A(石川島播磨重工業株式会社), 1994.10.11, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-7,11-12
Y	JP 3-33191 A(富士電機株式会社), 1991.02.13, 特許請求の範囲 (FAMILY : NONE)	1-7,11-12
P, X	JP 2003-20489 A(東京瓦斯株式会社), 2003.01.24, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-15

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-7, 11-12のうち請求項1-7を引用する部分の「特別な技術的特徴」は、脱硫層に炭化水素含有ガスを供給して、該ガス中の硫黄化合物を除去するに当たり、脱硫層が特定の脱硫剤から構成されている炭化水素ガス中の硫黄化合物除去方法に関するものである。

請求の範囲8-10, 13-15, 11-12のうち請求項10を引用する部分の「特別な技術的特徴」は、硫化カルボニルの含有量が所定量以下の燃料電池用炭化水素含有ガスに関するものである。

したがって、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。